

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-081218

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

D01F 9/127  
C30B 29/62

(21)Application number : 04-233184

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1992

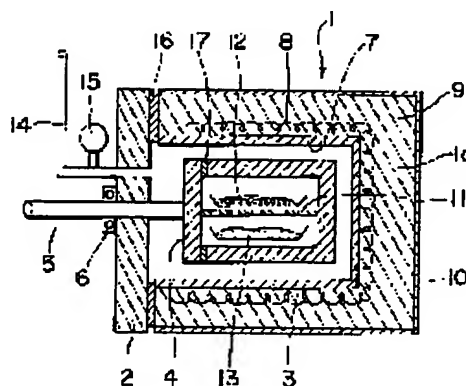
(72)Inventor : HARADA MINORU  
NIYAMA MASANORI

## (54) GRAPHITIZED VAPOR-GROWN CARBON FIBER FOR FORMING INTERLAMINAR COMPOUND AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject fiber capable of receiving a guest material and quickly forming an interlaminar compound by essentially graphitizing a vapor-grown carbon fiber and crushing the graphitized fiber.

**CONSTITUTION:** A vapor-grown carbon fiber is essentially graphitized and crushed to obtain a host material consisting of carbon fiber 12. The carbon fiber 12 is heated together with a guest material 13 such as a metal halide in a reaction furnace 3 in a heating furnace 1 to form an interlaminar compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-17578

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.11.2000

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 8 1 2 1 8

(43) 公開日 平成6年(1994)3月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	9/127	7199-3 B		
C 3 0 B	29/62	S 7821-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 3

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-233184

(22) 出願日 平成4年(1992)9月1日

(71) 出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72) 発明者 原田 稔

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

(72) 発明者 新山 正徳

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

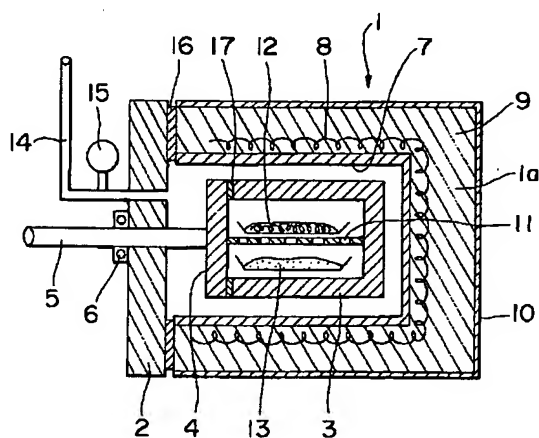
(74) 代理人 弁理士 福村 直樹

(54) 【発明の名称】 層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 この発明の目的は、黒鉛層間化合物のホスト材料に適した層間化合物形成用気相成長炭素繊維及びその製造方法を提供することにある。

【構成】 この発明の層間化合物形成用気相成長炭素繊維は、気相成長炭素繊維を黒鉛化処理した後に所定の長さに粉砕されてなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長炭素繊維を実質的に黒鉛化処理した後に粉砕してなることを特徴とする層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維。

【請求項2】 直径が5 $\mu$ m以下、アスペクト比が50以下である前記請求項1に記載の層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維。

【請求項3】 気相成長炭素繊維を実質的に黒鉛化処理した後に粉砕することを特徴とする層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】気相成長炭素繊維は、超微粒子状の鉄やニッケルなどの金属を触媒として炭素化合物を800～1,300℃に加熱することにより、これを熱分解して製造することができる。この気相成長炭素繊維は熱処理することにより容易に黒鉛構造に転化する特長を有している。例えば、この気相成長炭素繊維を2,800℃以上で加熱処理して得られた黒鉛化気相成長炭素繊維は、結晶欠陥の少ない黒鉛網面が繊維軸に平行に発達している。したがって、この黒鉛化気相成長炭素繊維は、層間化合物のホスト用材料として好適な材料であるとして期待されている。

【0003】しかしながら、この発明者らの検討の結果、黒鉛化気相成長炭素繊維をホスト材料として層間化合物を製造したとき、層間化合物の生成速度が遅いといった問題が明らかになった。その理由は、以下のようであると、この発明者らは推定している。

【0004】流動気相法により生成した気相成長炭素繊維は、繊維の両端が丸く炭素の層で覆われているために、層間化合物のホスト材料として使用する場合、繊維を粉砕し、切断する必要があった。

【0005】また、黒鉛化処理は気相成長炭素繊維を通気性のある耐熱容器に詰めて、不活性気体を流した2,000℃以上の黒鉛化炉を通過させるのであるが、製造されたままの気相成長炭素繊維は嵩高くて容器に充填できる量が少ないので、ハイブリダイザーやボールミルなどによって、所定の長さに粉砕してから黒鉛化するのが普通であった。

【0006】このように気相成長炭素繊維を粉砕した後に、黒鉛化した場合、その端面の炭素原子は再結合する。このとき、これらの炭素原子のいくつかは層間化合物のゲスト材料の層間への進入を防げるように結合していると考えられる。

【0007】また、その雰囲気中に存在するフリーカーボンがその端面を覆うように結合していることなども考えられる。

【0008】この発明は実質的に粉砕しない気相成長炭素繊維を黒鉛化し、その後所定の長さに粉砕した黒鉛化気相成長炭素繊維を用い、層間化合物を製造したところ、その反応速度が格段に改善され、粉砕、切断後に黒鉛化処理した黒鉛化気相成長炭素繊維より勝れていることを見だしてこの発明に達した。すなわち、この発明は黒鉛層間化合物のホスト材料に好適な黒鉛化気相成長炭素繊維及びその製造方法を提供することにある。

## 【0009】

10 【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本願請求項1に記載の発明は、気相成長炭素繊維を実質的に黒鉛化処理した後に粉砕してなることを特徴とする層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維であり、請求項2に記載の発明は、直径が5 $\mu$ m以下、アスペクト比が50以下である前記請求項1に記載の層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維であり、請求項3に記載の発明は、気相成長炭素繊維を実質的に黒鉛化処理した後に粉砕することを特徴とする層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維である。

20 【0010】一層間化合物形成用気相成長炭素繊維及びその製造方法—

この発明の層間化合物形成用気相成長炭素は、気相成長炭素繊維を実質的に黒鉛化処理した後に粉砕されてなる。

【0011】ここで、気相成長炭素繊維は、気相成長法により製造することができる。

【0012】気相成長法により気相成長炭素繊維を製造する方法としては、いわゆる基板法と流動気相法とがある。基板法は、基板に触媒金属例えば遷移金属もしくは遷移金属化合物を担持させ、高温に加熱しながら、その基板上に炭素源ガスである炭化水素ガスを流通させることにより、基板表面に炭素繊維を生成させる方法であり、流動気相法は、基板を使用せず、触媒金属になり得る金属化合物を炭素源である炭素化合物とを気化して高温の反応管中に流通させることにより、空間中に炭素繊維を生成させる方法である。

【0013】具体的には、特開昭52-107320号、特開昭57-117622号、特開昭58-156512号、特開昭58-180615号、特開昭60-185818号、特開昭60-224815号、特開昭60-231821号、特開昭61-132630号、特開昭61-132600号、特開昭61-132663号、特開昭61-225319号、特開昭61-225322号、特開昭61-225325号、特開昭61-225327号、特開昭61-225328号、特開昭61-2275425号、特開昭61-282427号の各公報に記載の方法により製造される気相成長炭素繊維をこの発明の方法における原料として使用することができる。

50 【0014】気相成長炭素繊維は実質的に粉砕、切断さ

れることなく黒鉛化処理がなされる。ここで、実質的に粉砕、切断されることがないとは、切断面の形成が黒鉛化後に行われると言う意味であって、黒鉛化処理に供される気相成長炭素繊維の粉砕、切断を全く行わないことではない。つまり、場合によっては、気相成長炭素繊維の予備的な粉砕、切断を行っても良い。ただし、この予備的な粉砕、切断はできるだけ軽くしておくのが好ましい。

【0015】黒鉛化処理は、気相成長炭素繊維を2,000℃以上、好ましくは2,500℃以上、さらに好ましくは2,800℃以上に加熱処理することを内容とし、これによって黒鉛化気相成長炭素繊維を得ることができる。

【0016】得られる黒鉛化気相成長炭素繊維の $d_{002}$ が3.45~3.35Å、好ましくは3.42~3.35Å、更に好ましくは3.37~3.35Åになるように、 $L_c$ が30Å以上、好ましくは300Å以上、更に好ましくは1,000Å以上になるように黒鉛化処理の条件を適宜に設定するのが良い。 $d_{002}$ が大きすぎたり、 $L_c$ が小さすぎたりする場合は、この黒鉛化気相成長炭素繊維を用いても層間化合物を好適に得ることができないことがある。

【0017】得られた黒鉛化気相成長炭素繊維は、次にアスペクト比を下げるために粉砕される。粉砕手段に限定はないが、小球体と併に攪乱するアクアマイザー（登録商標）やボールミル、ジェットミルでもよいが、気流中で激しく攪拌して、繊維と攪拌羽や壁と、また、繊維同士を衝突させて粉砕するハイブリダイザーに黒鉛化気相成長炭素繊維単独を装填し、処理するのが好ましい。黒鉛化気相成長炭素繊維のハイブリダイザー中における滞在時間、攪拌羽の回転数により繊維長さを調整することができる。なお、粉砕時に繊維温度が200℃以上に上がるのは好ましくない。そこで、粉砕手段には適宜の冷却手段を設けておくのが好ましい。

【0018】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、前記した粉砕手段によって所定の長さに調整されてなる。この場合、所定の長さとして直径が5μm以下、好ましくは0.1~3μm以下であり、アスペクト比が50以下、好ましくは20以下であるのが望ましい。直径が5μmを越えると、層間化合物形成用黒鉛化気相成長炭素繊維を用いて層間化合物を形成したときに、繊維に割れが生じ易くなり、直径が0.1μm未満であると、層間化合物の形成速度が遅くなる。また、平均アスペクト比が50以上であると層間化合物のゲスト材料の層間での移動距離が長くなり、層間化合物の形成速度が遅くなる。

【0019】又、この粉砕処理によって生じた、黒鉛化気相成長炭素繊維における新しい端面の割合が、全端面の50%以上であり、好ましくは65%以上であるのが良い。

#### 【0020】一層間化合物一

本発明に用いる上記ゲスト材料としては、たとえばLi、K、Cs等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属、Br<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>等のハロゲン、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>等の無機酸、FeCl<sub>3</sub>、FeBr<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>等のハロゲン化金属などがある。これらの中でも、取り扱い易さの点では、ハロゲン化金属が好ましい。なお、ゲスト材料が非ガス体であるときは、ゲスト材料と宿主材料としての層間化合物形成用気相成長炭素繊維とは反応炉内で別々に存在させるのがよい。

【0021】層間化合物形成用気相成長炭素繊維とゲスト材料との使用割合は、層間化合物形成用気相成長炭素繊維とゲスト材料との種類およびそれらの組み合わせにより相違するので一概に決定することはできないのであるが、例えばゲスト材料がハロゲン化金属であるときには、通常、層間化合物形成用気相成長炭素繊維10~60重量%、特に20~50重量%、ハロゲン化金属40~90重量%、特に50~80重量%である。

#### 【0022】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。この発明は以下の実施例に限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内において適宜に変更することができるのではない。

【0023】（実施例1）平均直径が1μm、平均長さが126μm、平均アスペクト比が126の気相成長炭素繊維をアルゴンガス雰囲気中で2,800℃で30分間黒鉛化処理した。その後、高速気流中での衝撃処理を行うハイブリダイザー（NHS-1、（株）奈良機械製作所製）を用い、7,000rpm（周速87.5m/s）にて2分間衝撃処理をした。処理後得られた繊維は、平均直径が1μm、平均長さが23μm、アスペクト比23、 $d_{002}$ が3.362Å、 $L_c$ が1,000Å以上であった。

【0024】その後、図1に示すGIC製造装置において、セラミック製の耐熱腐食性筒体3内の仕切り板11の上に宿主材料として上記記載の黒鉛化気相成長炭素繊維500gを載せるとともに、仕切り板11の下にゲスト材料として約1.5kgの無水塩化第二鉄分を収納し、加熱炉1の蓋2を閉じて真空排気した。

【0025】続いて加熱炉1内に塩素ガスを400 Torrまで導入したのち、耐熱耐腐食性筒体3の蓋部材4をロッド5で閉め、加熱炉1内を真空排気し、その後、加熱炉1内を空気で満たした。

【0026】次に、加熱炉1内を350℃に24時間加熱したのち、変性黒鉛化気相成長炭素繊維を取り出したところ、この繊維の重量が1.65kgであり、X線回折から $d_{002}$ は9.55Åを示し、第一ステージの塩化第二鉄層間化合物になっていた。

【0027】なお、図1において、加熱炉1は、加熱炉本体の開口部に蓋2を開閉自在に取り付けてなる。加熱

炉本体の内部には、一端が開口した耐熱耐腐食性筒体3が加熱炉本体の内壁から所定間隔を設けて収納される。この耐熱耐腐食性筒体3の開口部には蓋部材4が装着される。この蓋体4にはロッド5が装着される。そのロッド5は蓋2を貫通して加熱炉本体の外部に突き出ている。このロッド5は図示しない駆動装置により前後動可能になっている。したがって、このロッド5を前後動させると、このロッド5の先端部に装着された蓋部材4が前記耐熱耐腐食性筒体3の開口部を閉鎖し、あるいは解放する。したがって、耐熱耐腐食性筒体3の開口部は、加熱炉本体の開口部が密閉されている状態でも、外部から密閉開放することができる。なお、蓋2の外面とロッド5との間にはリング6が設けられている。

【0028】また、それぞれ蓋2を閉じた際の加熱炉1内の気密を保持す目的で加熱炉本体の開口端面と蓋2との間には蓋2の局部冷却が可能であるため、ゴム等の一般的なシール部材16が設けられ、耐熱耐腐食性筒体3の開口端面と蓋部材4との間にはたとえば断熱性グラファイトのようなシール部材17が設けられている。加熱炉本体の内面は、耐熱性および気密性の材料、たとえばステンレス7で構成され、その外側はヒータ8および断熱材料9で構成され、この断熱材料9の外面はカバー10で覆われている。

【0029】断熱材料9としては公知のもので良く、たとえばガラス綿、レンガ、微粉鉱物などがある。耐熱耐腐食性筒体3は高度の耐腐食性材料、たとえば高温の塩素系ガスにも耐えるようセラミックス、ガラス、およびこれらでライニングされた金属などの材料で構成され、内部は多孔を有する仕切り板11で画され、その上部にホスト材料としての炭素材料12を、またその下部にゲ

スト材料13を収納できるようになっている。

【0030】加熱炉本体の内部空間は、蓋2を貫通するパイプ14を介して排気手段およびガス導入手段（図示せず）と連絡され、パイプ14には蓋2に近い箇所に圧力計15および温度計（図示せず）が取り付けられてい

る。なお、前記パイプ14は、蓋2を貫通していなくても加熱炉本体を貫通していても良い。耐熱耐腐食性筒体3は、通常加熱炉本体に固定されているが、取り外しも可能である。

【0031】（比較例）平均直径が $1\mu\text{m}$ 、平均長さが $126\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が126の気相成長炭素繊維をハイブリダイザー、NHS-1、（株）奈良機械製作所製）で、7,000rpm（周速87.5m/s）にて2分間処理した後、アルゴンガス雰囲気中で2,800℃、30分間黒鉛化処理をした。

【0032】得られた繊維は、平均直径が $1\mu\text{m}$ 、平均長さが $25\mu\text{m}$ 、アスペクト比が25、 $d_{002}$ が $3.362\text{\AA}$ 、 $L_c$ が $1,000\text{\AA}$ 以上であった。

【0033】この繊維を用い、実施例1と同様に実験を行なったところ、得られた変性黒鉛化気相成長炭素繊維は、X線回折から $d_{002}$ は $9.55\text{\AA}$ を示し、第一ステージの塩化第二鉄層間化合物になっていることが確認されたが、その重量は0.95kgであった。

【0034】

【発明の効果】この発明によると、ゲスト材料を受け入れて迅速に層間化合物を形成することのできる層間化合物形成用に好適な黒鉛化気相成長炭素繊維及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の層間化合物の製造装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1 加熱炉

2 蓋体

3 反応炉

4 蓋体

12 ホスト材料としての層間化合物形成用気相成長炭素繊維

13 ゲスト材料

14 ガス置換手段のパイプ

【図1】

